Die elektrochemische Oxydation des m-Xylols und des Cymols

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Jacques Meyer
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1925

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0130

Die elektrochemische Oxydation des m-Xylols und des Cymols

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Jacques Meyer

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1925

Herrn *Jacques Meyer* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 29. Oktober 1924 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 29. Oktober 1924 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 29. Oktober 1924.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Prof. Dr. *F. Zschokke*
Dekan.

Die Zusammenstellung der Resultate gibt eine Inhaltsangabe des Manuskripts.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen VIII, Fasciculus Primus und Fasciculus Tertius, Jahrgang 1925.

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET

I. Teil.

Die elektrochemische Oxydation von m-Xylol.

Als *H. D. Law* und *F. Mollwo Perkin*[1]) die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen untersuchten, erhielten sie an Platinanoden in einer Mischung von Kohlenwasserstoff, Aceton und Schwefelsäure als einziges gut charakterisierbares Produkt die entsprechenden Monoaldehyde. *Fr. Fichter* und *Robert Stocker*[2]) zeigten dann, dass die Oxydationswirkung sich auch auf den Kern wirft unter Erzeugung von Phenolen und Chinonen. Analoge Beobachtungen an Abkömmlingen der aromatischen Kohlenwasserstoffe[3]) sind seither im hiesigen Laboratorium mehrfach gemacht und verfolgt worden, und die Grundzüge des vielgestaltigen Verlaufs dieser Reaktionen wurden in zusammenfassenden Abhandlungen[4]) geschildert. Doch fehlt noch die genaue Ausarbeitung der einzelnen Beispiele, und einem solchen, dem m-Xylol, ist die vorliegende Untersuchung[5]) gewidmet.

1. m-Xylol in wässrig-schwefelsaurer Emulsion an Bleisuperoxydanoden.

Aus m-Xylol erhielten *H. D. Law* und *F. M. Perkin* m-Toluylaldehyd und ein nicht genau untersuchtes Produkt, das als Dialdehyd betrachtet wurde; sie arbeiteten mit Platinanoden in aceton-schwefelsaurer Lösung.

---

[1]) Faraday **I**, 31 (1904); Ch. N. **92**, 66 (1905); Soc. **91**, 258 (1907); Soc. **93**, 1633 (1908); *F. Mollwo Perkin*, Practical Methods of Electrochemistry, London 1905.

[2]) B. **47**, 2003 (1914); vgl. Z. El. Ch. **19**, 781 (1913).

[3]) Isomere Kresole, Helv. **2**, 588 (1919); isomere Nitrotoluole, Helv. **3**, 395 (1920); isomere Tolunitrile, Helv. **4**, 928 (1921); o-Toluolsulfamid, Helv. **5**, 60 (1922); isomere Kresol-methyläther, Helv. **7**, 803 (1924).

[4]) Bull. Soc. vaudoise Sc. nat. **51**, 513 (1917); Z. El. Ch. **27**, 487 (1921); Trans. Am. Electrochem. Soc. **45**, 107 (1924).

[5]) In der handschriftlichen Originaldissertation von *Jacques Meyer*, Basel 1924, einzusehen in der Anstalt für Anorganische Chemie, sind alle experimentellen Einzelheiten genau beschrieben.

Wir setzten uns zunächst die Durchführung der Oxydation ohne Anwendung von Aceton und unter Ausschluss aller fremden Einflüsse zum Ziel. Dabei zeigte sich bald, dass eine Emulsion von m-Xylol in n. Schwefelsäure zwar bei Zimmertemperatur nicht angegriffen wird, dass sie aber bei ca. 90° an einer Bleisuperoxydanode nachweisbare Ausbeuten an Oxydationsprodukten ergibt.

Zu diesen Versuchen diente ein zylindrischer Bleitopf mit eingeschliffenem, dicht schliessendem Hartbleideckel, der in einer weiten mittleren Bohrung eine isoliert durchgeführte Stopfbüchse trug, während eine seitliche Bohrung einen Rückflusskühler aufnahm. Die innere Wandung des Bleitopfs dient als Anode; sie wird vor jedem Versuch gründlich gereinigt[1]) und der Topf, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, elektrolytisch voroxydiert. Die Kathode, ein kolbenförmiger Zinnstab, steckt in einer 80 cm^3 fassenden, mit 5-n. H_2SO_4 beschickten Tonzelle, die so dauerhaft mit dem Zinnstab verbunden ist, dass das Ganze in rasche Drehung versetzt und als wirksamer Rührer benützt werden kann. Der Bleitopf steht in einem Wasserbadthermostaten mit elektrischer Heizung.

Während der Oxydation lässt sich Kohlendioxyd leicht nachweisen. Nach Beendigung des Versuchs wird der gelb bis braun gefärbte Elektrolyt vom überstehenden Xylol getrennt und aus dem letzteren durch Stehenlassen mit einigen Tropfen Natriumbisulfitlösung der m-Toluylaldehyd isoliert; er wurde als gelbliches Phenylhydrazon[2]) (Smp. 88,5°) gekennzeichnet. Nach der Entfernung des Aldehyds enthielt das Xylol noch eine kleine Menge p-Xylochinon (s. u.).

Die wässrige Lösung ergab bei der Extraktion mit Äther Isophtalsäure, p-Xylochinon und Essigsäure.

Die Hauptmenge der Isophtalsäure krystallisierte aus dem von Äther befreiten Extrakt, der Rest blieb bei der Destillation mit Wasserdampf zurück. Sie wurde aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert und bildete federförmige Krystallaggregate. Smp. (im geschlossenen Röhrchen) über 330°. Sublimierbar.

0,2473 gr Subst. gaben 0,5243 gr CO_2 und 0,0823 gr H_2O

$C_8H_6O_4$	Ber. C 57,82	H 3,64%
	Gef. „ 57,84	„ 3,72%

Isophtalsäure-methylester (aus dem Silbersalz mit Methyljodid), feine Kryställchen, Smp. 62°[3]). Wir haben sorgfältig auf Terephtalsäure geprüft (durch das p-Xylochinon aufmerksam gemacht), aber solche nicht feststellen können.

Das p-Xylochinon, durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf gereinigt, schmolz bei 124°; mit einem Sammlungspräparat gemischt, zeigte es keine Schmelzpunktserniedrigung. Durch wässrige schweflige Säure wurde es im Druckfläschchen im Wasserbad reduziert zum p-Xylohydrochinon vom Smp. 212°. Um die Entstehung des p-Xylochinons aus dem m-Xylol[4]) zu erklären, muss man entweder annehmen, das m-Xylol habe noch p-Xylol enthalten, oder man muss zu einer im 6. Abschnitt besprochenen Annahme greifen.

Die Essigsäure wurde durch alle qualitativen Reaktionen und durch Analyse ihres Silbersalzes sicher nachgewiesen.

---

[1]) Auf der Drehbank ausgedreht.

[2]) *E. Bornemann*, B. **17**, 1468 (1884); Smp. 91°.

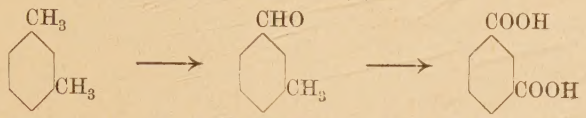
[3]) *Baeyer*, A. **166**, 340 (1873), Smp. 64—65°; B. **31**, 1404 (1898), Smp. 67°.

[4]) Das von uns verwendete m-Xylol stammte teils von *C. A. F. Kahlbaum*, teils von *E. de Haën*, und war reinste Handelsware.

Die Ausbeuten sind bei dieser Versuchsanordnung bescheiden. Wir führen den besten von 14 Versuchen an:

Angewandt 43 gr m-Xylol, emulgiert in 450 cm^3 n. H_2SO_4. Stromstärke 2 Amp., Stromdichte an der Anode 0,0066 Amp./cm^2, Strommenge 32 Amp.-Stdn = 3 Farad/Mol. Temp. 94°. Zurückgewonnen 23 gr m-Xylol, verbraucht somit 20 gr. Erhalten 0,40 gr m-Toluylaldehyd-natriumbisulfit entspr. 0,214 gr m-Toluylaldehyd oder 0,94% Stoffausbeute, und 0,87 gr Isophtalsäure oder 2,77% Stoffausbeute. Die Menge des p-Xylochinons ist sehr gering.

Trotz der schlechten Ausbeuten gestattet der Versuch, den Oxydationsverlauf zu skizzieren im Schema (1)

(1) 

Dabei fällt auf, dass keines der Zwischenglieder zwischen m-Toluylaldehyd und Isophtalsäure isoliert wurde.

Eine Platindrahtnetzanode ergab unter analogen Bedingungen bei 96° 4,0% Stoffausbeute an Aldehyd und 2,3% Stoffausbeute an Isophtalsäure, daneben Essigsäure, aber kein p-Xylochinon.

Anhangsweise sei noch angeführt, dass eine Emulsion von m-Xylol in 0,5-n. Kaliumcarbonatlösung bei 98° nichts lieferte.

2. m-Xylol in Aceton-Schwefelsäure.

Sowohl die höhere Konzentration an m-Xylol, als die geringe aber sicherlich vorhandene Oxydierbarkeit des Acetons wirken depolarisierend auf die Anode, so dass einerseits die Ausbeute an Oxydationsprodukten steigt, andrerseits aber die Natur der erhaltenen Stoffe deutlich einen niedrigeren Oxydationsgrad beweist.

Ansatz: 53 gr m-Xylol (0,5 Mol.), 275 cm^3 Aceton, 275 cm^3 2-n. H_2SO_4, frisch ausgedrehter und voroxydierter Bleitopf als Anode mit 0,008 Amp./cm^2, 54 Amp.-Stdn. oder 4 Farad/Mol.; Zinnrührer als Kathode (ohne Diaphragma), gewöhnliche Temperatur oder lauwarm durch die Stromwärme.

Nach dem Abdestillieren des Acetons (gesondert aus der Acetonschicht und aus der wässrigen Schicht) wird mit Wasserdampf destilliert; das unverbrauchte m-Xylol und m-Toluylaldehyd (I, siehe Schema (2)) gehen über und letzterer wird durch Natriumbisulfitlösung isoliert. Nach seiner Entfernung gab das Xylol an verdünnte Natronlauge etwas as. m-Xylenol (II) ab. Nach dem Abtreiben des Xylols gingen mit dem Wasserdampf einige Flöckchen über, die sich als Dixylenol (III) entpuppten; aus dem überdestillierten Wasser aber liessen sich mit Äther zwei isomere Toluylsäuren extrahieren, von denen die schwerer lösliche p-Toluylsäure (IV) vom Smp. 179° völlig rein, die leichter lösliche und oft ölig ausfallende m-Toluylsäure (V) nicht gänzlich frei vom Isomeren erhalten wurde. Die Bildung der m-Toluylsäure ist leicht verständlich; für die p-Toluylsäure ist wohl der p-Xylolgehalt des m-Xylols verantwortlich. Nach Beendigung der Destillation

mit Wasserdampf trennt man die dunkle wässrige Lösung im Kolben vom reichlich vorhandenen braunen spröden Harz; aus der Lösung extrahiert Äther Isophtalsäure (VI), p-Xylochinon (VII) und Toluchinon (VIII).

Identifizierungen:

1. m-Toluylaldehyd-phenylhydrazon, Smp. 88°.

0,2020 gr Subst. gaben 23,2 cm^3 N_2 (12°, 744 mm)

$C_{14}H_{14}N_2$ Ber. N 13,33%
Gef. „ 13,28 %

2. Tribrom-xylenol (1,3-Dimethyl-2,5,6-tribrom-phenol-4), aus dem Xylenol mit Brom, aus Eisessig umkrystallisiert, weisse Nadeln, Smp. 179°[1]).

3. Dixylenol, aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, lange weisse Nadeln, Smp. 137°, löslich in Natronlauge und Natriumcarbonatlösung, in Wasser sehr schwer; die alkoholische Lösung färbt sich mit Ferrichlorid schwach olivgrün.

0,2033 gr Subst. gaben 0,5912 gr CO_2 und 0,1458 gr H_2O

$C_{16}H_{18}O_2$ Ber. C 79,30 H 7,49%
Gef. „ 79,33 „ 8,03%

Das Biphenol stimmt in allen Punkten mit dem von *E. Bamberger*[2]) durch Umlagerung von 2,4-Dimethyl-chinol erhaltenen Dixylenol überein.

4. Das Gemisch der Toluylsäuren wurde durch Krystallisation aus Benzol vorläufig geschieden, dann jede Fraktion in das Bariumsalz verwandelt, und aus den umkrystallisierten Salzen die Säuren wieder in Freiheit gesetzt.

Fraktion I. Freie Säure, Smp. 179°; p-Toluylsäure schmilzt nach der Literatur[3]) bei 180°. Bariumsalz[4]) 0,2776 gr Subst. gaben 0,1470 gr $BaSO_4$
0,2046 gr Subst. verloren bei 150° 0,0171 gr H_2O

$(C_8H_7O_2)_2Ba + 2\,H_2O$ Ber. Ba 30,97 H_2O 8,12%
Gef. „ 31,16 „ 8,06%

Fraktion II. Freie Säure, Smp. 109°, hat Neigung ölig auszufallen; m-Toluylsäure schmilzt nach der Literatur[5]) bei 110,5°.

Bariumsalz 0,4478 gr Subst. gaben 0,2365 gr $BaSO_4$
0,4314 gr Subst. verloren bei 150° 0,0349 gr H_2O

$(C_8H_7O_2)_2Ba + 2\,H_2O$ Ber. Ba 30,97 H_2O 8,12%
Gef. „ 31,08 „ 8,09%

5. Die Isophtalsäure wurde identifiziert wie in Abschnitt 1.

6. Das p-Xylochinon wurde identifiziert durch Umwandlung in das Xylohydrochinon (Smp. 210° statt 212°).

7. Das Toluchinon wird durch Brom übergeführt in Tribrom-toluchinon, goldgelbe Blättchen aus Alkohol, Smp. 232°[6]).

0,1030 gr Subst. gaben 0,1599 gr AgBr

$C_7H_3O_2Br_3$ Ber. Br 66,83% Gef. Br 66,07%

Die Ausbeuten an krystallisierbaren Produkten sind klein; um sie einigermassen zuverlässig zu bestimmen, wurden vier gleiche Ver-

---

[1]) *O. Jacobsen*, B. **11**, 25 (1878).

[2]) *E. Bamberger* und *Jos. Brun*, B. **40**, 1951 (1907); *E. Bamberger* und *E. Reber*, B. **46**, 789 (1913).

[3]) *H. Fischli*, B. **12**, 615 (1879).

[4]) *K. Buchka* und *P. H. Irish*, B. **20**, 1764 (1887).

[5]) *O. Jacobsen*, B. **14**, 2349 (1881).

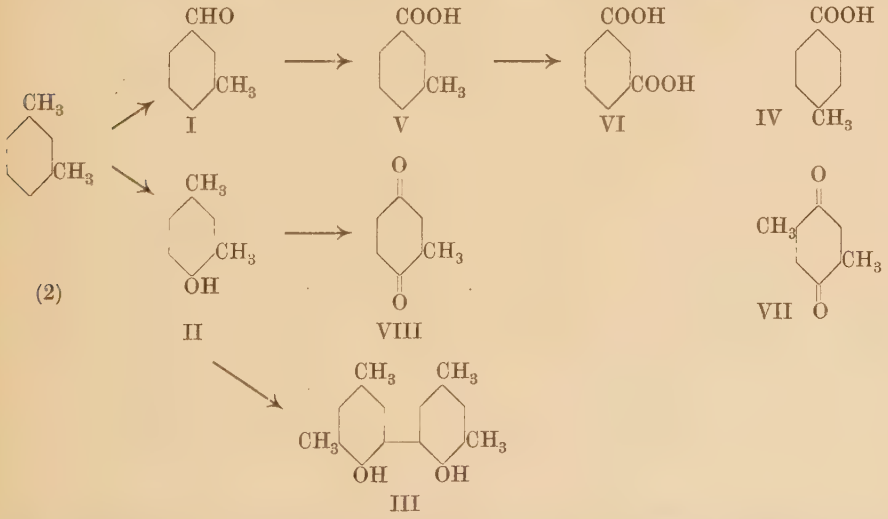
[6]) *F. Canzoneri* und *G. Spica*, G. **12**, 469 (1882), Smp. 235°.

suche zusammen aufgearbeitet. Von 212 gr Xylol wurden 112 zurückgewonnen, also waren 100 gr verbraucht; entstanden sind:

m-Toluylaldehyd	5,8 gr	5,1%
Xylenol	2,4 gr	2,2%
Dixylenol	Spur[1])	—
Toluylsäuren	3,2 gr	2,5%
Isophtalsäure	0,5 gr	0,32%
Chinone (Xylo-, Tolu-)	0,7 gr	0,55%
		10,67

Die weitaus grösste Menge entfällt auf das Harz, von dem 55 gr erhalten wurden. Da es in Alkali löslich ist, so dürfte es sich um Kondensationsprodukte aus Xylenol (Bixylenol-äther? oder unter Mitwirkung von Aceton entstanden?) handeln; die prozentuale Ausbeute berechnet sich dann zu 48,2%, und die Gesamtausbeute zu 58,9%. Die fehlenden 41% Xylol sind als solches verflüchtigt, oder als Kohlendioxyd entwichen, oder als in Äther schwerer lösliche Abbauprodukte (zweibasische Fettsäuren) in der Mutterlauge geblieben.

Das Oxydationsschema für den Versuch in Aceton-Schwefelsäure lautet ohne Einbeziehung von p-Xylochinon, p-Toluylsäure und Harz:



Es umfasst im Gegensatz zum Schema (1) in wässrig-schwefelsaurer Emulsion zwei Hauptrichtungen, die als Seitenkettenoxydation und Kernoxydation gekennzeichnet werden können.

3. Die Seitenkettenoxydation.

Warum kann man nur in aceton-schwefelsaurer Lösung die Zwischenstufe Toluylsäure fassen[2]), nicht aber in wässrig-schwefelsaurer Emulsion?

[1]) Ausbeute wechselnd, im günstigsten Fall (ohne Ausdrehen des Bleitopfs und mit Bleirührer) 0,1 gr aus 53 gr angewandtem m-Xylol.

[2]) Die bei der Oxydation von m-Xylol im lebenden Organismus gebildet wird, *E. Abderhalden*, Lehrb. d. physiol. Chemie, III. Aufl., **2**, 985 (1915).

m-Toluylaldehyd[1]) (4,8 gr angewandt, 3,8 gr verbraucht) selbst gibt bei elektrochemischer Oxydation in wässrig-schwefelsaurer Emulsion bei 95° an Bleidioxydanoden mit Diaphragma m-Toluylsäure (1,65 gr = 38,4%) und Isophtalsäure (0,06 gr = 1%), erleidet aber gleichzeitig sehr starken Abbau, was durch die schlechte Ausbeute und durch das Auftreten von Essigsäure bewiesen wird. Man darf wohl annehmen, dass hier wie bei der elektrochemischen Oxydation des Benzaldehydes[2]) Peroxydbildung eintritt, welche bei Abwesenheit jeder Hemmung (überschüssiger Aldehyd oder Aceton) das Endprodukt Isophtalsäure und völligen Abbau begünstigt. Dieselben Verhältnisse beherrschen den Verlauf der Oxydation vom m-Xylol in wässrig-schwefelsaurer Emulsion.

Ein Versuch der elektrochemischen Oxydation einer Lösung von 17,6 gr m-Xylol in 70 cm³ Eisessig und 5 cm³ konz. Schwefelsäure bei 20—25° mit 0,007 Amp./cm² an der Platindrahtnetzanode gab mit 2 Farad/Mol. 9% Ausbeute an m-Toluylaldehyd, neben viel Harz; damit ist die beste Ausbeute an m-Toluylaldehyd erreicht worden.

4. Die Kernoxydation. Dixylenol.

Das Auftreten von as. m-Xylenol (II) veranlasste uns zu elektrochemischen Oxydationsversuchen mit diesem Phenol, und dabei konnten wir mehrere wichtige Beobachtungen anstellen.

50 gr as. m-Xylenol wurden in 600 cm³ n. H_2SO_4 mit Hilfe einer Zinnrührerkathode emulgiert und in der Bleitopfanode mit 0,00875 Amp./cm² und mit 2 Farad/Mol. bei Zimmertemperatur elektrolysiert. Das Xylenol erschien bald braun und zähflüssig; es wurde am Schluss des Versuchs mit Äther extrahiert und bei 10 mm Druck fraktioniert. 23 gr wurden unverändert zurückgewonnen; 9 gr siedeten zwischen 180 und 210°, erstarrten schon im Rohr des Destillationskolbens, und verwandelten sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in lange weisse seidenglänzende Nadeln vom Smp. 137,5°, die mit dem im Abschnitt 2 beschriebenen Dixylenol völlig identisch sind; 8,5 gr gingen zwischen 250 und 300° als zähes braunes Harz über, und 4,5 gr blieben als undestillierbarer Rückstand.

Nicht weniger als ein Drittel des oxydierten as. m-Xylenols (27 gr) ist also in Dixylenol umgewandelt worden, allerdings nicht ohne gleichzeitige reichliche Bildung höhermolekularer Produkte, wie wir sie in andern Fällen[3]) ebenfalls beobachtet haben; die Nebenprodukte entstehen möglicherweise zum Teil auf einem im Abschnitt 5 zu besprechenden Wege. Die verhältnismässig gute Ausbeute an Dixylenol ist durch die günstige Verteilung der Methylgruppen im as. m-Xylenol bedingt.

---

[1]) Am bequemsten darstellbar aus m-Xylol mit Chromylchlorid, *A. Etard*, Ann. chim. et physique [5] **22**, 218 (1881); *E. Bornemann*, B. **17**, 1463 (1884); *H. D. Law* und *F. M. Perkin*, Soc. **91**, 258 (1907). Die Ausbeute bleibt auch bei dieser chem. Darstellung niedrig und erreicht kaum 20% der Theorie.

[2]) Helv. **3**, 22 (1920).

[3]) Bei Phenol selbst, Bl. [4] **19**, 281 (1916); bei o- und p-Kresol, Helv. **2**, 595 (1919); bei Guajakol, Veratrol und Resorcin-monomethyläther, Helv. **7**, 138 ff. (1924); bei den drei Kresol-methyläthern, Helv. **7** 803 ff. (1924).

Das Dixylenol (III) ist durch die neue Darstellungsmethode zu einem leicht zugänglichen Körper geworden, während es *E. Bamberger*[1]) nur in kleiner Menge bei der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf 2,4-Dimethyl-chinol erhalten hatte. Wir haben unser Material zur Darstellung von zwei Derivaten benützt.

Dixylenol 0,1500 gr Subst. gaben 0,4354 gr CO_2 und 0,1022 gr H_2O
0,0825 gr Subst., 1,6707 gr Campher (*K. Rast*[2])), Schmelzpunktserniedrigung 7,7°.

$C_{16}H_{18}O_2$	Ber. C 79,30	H 7,49%	Mol.-Gew.	242,14
	Gef. „ 79,19	„ 7,62%	„	234,1

Dixylenol-diacetat, dargestellt durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat im Wasserbad, krystallisiert aus wässrigem Alkohol (1 : 1), schmilzt bei 109,5°, ist leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, etwas schwerer in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1804 gr Subst. gaben 0,4877 gr CO_2 und 0,1074 gr H_2O
0,0578 gr Subst., 1,0684 gr Campher, Schmelzpunktserniedrigung 5,9°.

$C_{20}H_{22}O_4$	Ber. C 73,59	H 6,80%	Mol.-Gew.	326,18
	Gef. „ 73,75	„ 6,66%	„	334,7

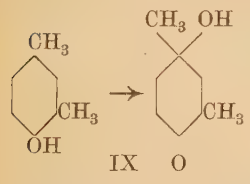
Dixylenol-monomethyläther, dargestellt mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung, krystallisiert in weissen Blättchen aus einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Wasser und schmilzt bei 88°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in kaltem Alkohol und Eisessig.

0,1845 gr Subst. gaben 0,5388 gr CO_2 und 0,1268 gr H_2O
0,2982 gr Subst. gaben nach *Zeisel* 0,2756 gr AgJ
0,0660 gr Subst., 0,6236 gr Campher, Schmelzpunktserniedrigung 14,3°

$C_{17}H_{20}O_2$	Ber. C 79,65	H 7,87	CH_3O 12,11%	Mol.-Gew.	256,16
	Gef. „ 79,67	„ 7,69	„ 12,21%	„	270,4

5. Nachweis der Bildung von 2,4-Dimethyl-chinol bei der elektrochemischen Oxydation von as. m-Xylenol.

Der Weg, auf welchem *Bamberger* das Dixylenol entdeckt hat, führte uns zur Vermutung, auch im vorliegenden Falle entstehe das Dixylenol durch Umlagerung aus 2,4-Dimethyl-chinol (IX), und damit zum Versuch, ob as. m-Xylenol sich elektrochemisch zum entsprechenden Chinol oxydieren lasse. Dies ist nun in der Tat geglückt, wodurch *ein neuer, elektrochemischer Weg zur Darstellung von Chinolen eröffnet ist*[3]); die Reaktion beruht wieder auf der intensiven Wirkung anodischer Oxydation, die aus den Phenolen p-Chinone, und, wenn dies wegen der Besetzung der p-Stelle nicht geht, Chinole erzeugt.



6,1 gr as. m-Xylenol, gelöst und emulgiert in 300 cm³ n. H_2SO_4, wurden im vor-oxydierten Bleitopf mit 0,0066 Amp./cm² bei 20—25° und mit 2,5 Farad/Mol. behandelt, während die Zinnkathode in einer Tonzelle als Rührer wirkte. Der Unterschied gegenüber den bisherigen Versuchen beruht in der Anwendung eines Diaphragmas, in der grösseren

[1]) B. **40**, 1952 (1907).
[2]) B. **55**, 1051 (1922); Bestimmung ausgeführt von Hrn. *P. Müller*.
[3]) Analog zu der von *E. Bamberger* entdeckten Bildung der Chinole aus p-alkylierten Phenolen mit Sulfomonopersäure. B. **35**, 1426 (1902); B. **36**, 2028 (1903).

Verdünnung des Xylenols und endlich in der Aufarbeitung, indem zuerst mit nur gerade der notwendigen Menge Äther das Gemisch von Xylenol, Dixylenol und höher molekularen Phenolen herausgeholt und dann der Lösung durch 15-maliges gründliches Ausschütteln mit Äther das schwer extrahierbare Chinol entzogen wurde.

Aus dem ersten Ätherextrakt gewannen wir (aus 5 Versuchen zusammen) 9,0 gr unverändertes Xylenol, 5,2 gr Dixylenol und 6,0 gr hochmolekularen Rückstand; aus dem zweiten Extrakt ein gelbes Öl (8 gr), das beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch erstarrte, und das nach der Reinigung mit Tierkohle beim Animpfen in prächtigen farblosen prismatischen Tafeln krystallisierte. Das erhaltene 2,4-Dimethyl-chinol-hydrat schmolz bei 54° und stimmte in jeder Beziehung mit den Angaben *Bamberger's*[1]) überein.

0,1649 gr Subst. gaben 0,3719 gr CO_2 und 0,1178 gr H_2O

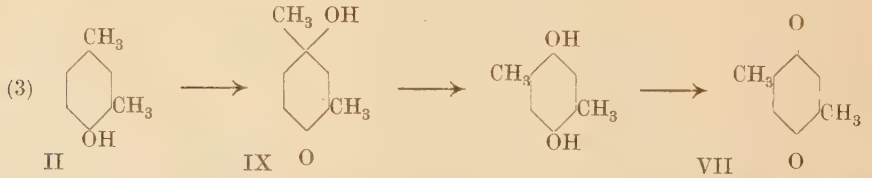
$C_8H_{12}O_3$ Ber. C 61,51 H 7,75%

Gef. „ 61,53 „ 7,99%

Zweifellos entsteht das Chinol vorübergehend jedesmal bei der elektrochemischen Oxydation von as. m-Xylenol mit Diaphragma, nur wurde es bei früheren Versuchen wegen der Schwierigkeit der Extraktion mit Äther zunächst übersehen; in der Wärme aber geht es in andere Verbindungen über, da 2,4-Dimethyl-chinol sich mit Säuren wie alle Chinole sehr leicht umlagert. Die reichliche Harzbildung ist vielleicht darauf zurückzuführen. Für die Erklärung der Entstehung des Dixylenols dürfte aber die einfachere Annahme der direkten Bildung aus Xylenol vorzuziehen sein.

6. Elektrochemischer Übergang von der m-Xylol- zur p-Xylolreihe.

Die Entdeckung, dass as. m-Xylenol an der Anode teilweise zu 2,4-Dimethyl-chinol oxydiert wird, eröffnet endlich eine ganz neue Perspektive zur Erklärung des bei der elektrochemischen Oxydation von m-Xylol auftretenden p-Xylochinons. Denn durch Umlagerung von 2,4-Dimethyl-chinol (IX) mit warmer Säure entsteht p-Xylohydrochinon[2]), dessen Übergang in p-Xylochinon (VII) im Anodenraum leicht verständlich ist:



Um auch diese Möglichkeit experimentell zu prüfen, stellten wir uns zunächst völlig reines as. m-Xylenol dar. Zu diesem Zweck wurde reinstes käufliches as. m-Xylidin acetyliert[3]), das Acet-xylidid aus Benzol und aus Alkohol umkrystallisiert (Smp. 129°), dann durch

[1]) *E. Bamberger* und *F. Brady*, B. **33**, 3650 (1900).
[2]) *E. Bamberger* und *F. Brady*, B. **33**, 3653 (1900).
[3]) *E. Noelting* und *S. Forel*, B. **18**, 2677 (1885).

Kochen mit 50-proz. Schwefelsäure entacetyliert und die Base durch Destillation im Vakuum gereinigt (Sdp. 94.5° unter 9 mm). Das so gewonnene as. m-Xylidin gab, mit Chromsäure nach *Noelting* und *Baumann*[1]) oxydiert, nur Toluchinon vom Smp. 68° (kein p-Xylochinon[2])). Es wurde durch Diazotieren in as. m-Xylenol umgewandelt. 5,35 gr des letzteren gaben, mit dem vierfachen Gewicht Brom behandelt, 14,2 gr schneeweisse Nädelchen von reinem as. Tribromxylenol[3]) vom Smp. 178,5°, was einer Ausbeute von 90,2% entspricht. Da das Tribromderivat des als Verunreinigung zu fürchtenden p-Xylenols[4]) etwas niedriger schmilzt und den Smp. herabgedrückt hätte, so dürfte diese Probe als genügender Beweis der völligen Reinheit des vorliegenden as. m-Xylenols zu betrachten sein; wir wollen aber vorsichtshalber nur den Schluss ziehen, dass unser Präparat mindestens 90,2% Metaderivat enthielt.

1 gr reines as. m-Xylenol wird in 400 cm^3 n. H_2SO_4 gelöst und im voroxydierten Bleitopf mit 0,006 Amp./cm^2 bei 90° mit 90 Amp.-Min. elektrolysiert, während eine Zinnrührerkathode mit Tonzelle, beschickt mit 5-n. H_2SO_4, die Durchmischung besorgte, und ein auf dem dicht schliessenden Deckel sitzender Rückflusskühler die Verflüchtigung verhinderte. Nach Beendigung des Versuchs wird der Inhalt des Bleitopfs unter Zusatz von 10 gr Ferrichlorid der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; unterlässt man den Ferrichloridzusatz, so geht nur wenig Chinon über, da am Schluss der Elektrolyse der Hauptsache nach p-Xylohydrochinon vorliegt. Anfänglich setzt sich das gelbe Chinon im Kühler ab; sobald auch das übergehende Wasser keine Gelbfärbung mehr zeigt, wird die Destillation unterbrochen, das Destillat mit Äther extrahiert und das erhaltene p-Xylochinon auf Ton getrocknet; es schmilzt dann bei 120—123°, und nach Sublimation bei 124°. Im Druckfläschchen mit wässriger schwefliger Säure im Wasserbad reduziert gab es p-Xylohydrochinon vom Smp. 212°. Die Ausbeute an p-Xylochinon erreicht unter den günstigsten, durch mehrere Versuchsreihen ausprobierten Bedingungen 0,28 gr aus 1 gr m-Xylenol, oder also 25,1% des theoretischen möglichen Wertes. Da das verwendete m-Xylenol mindestens 90,2% Reingehalt aufweist, so ist die Umlagerung von der m- in die p-Reihe damit sicher erwiesen.

Hr. Prof. *Rupe* hatte die Freundlichkeit, vorliegenden Versuch in seinem Laboratorium durch Hrn. cand. phil. II *W. Kern* nachprüfen zu lassen, wofür wir ihm den besten Dank aussprechen. Die Kontrolle hat unsere Ergebnisse völlig bestätigt.

Das bei der elektrochemischen Oxydation von m-Xylol stets beobachtete p-Xylochinon kann selbstverständlich aus dem verun-

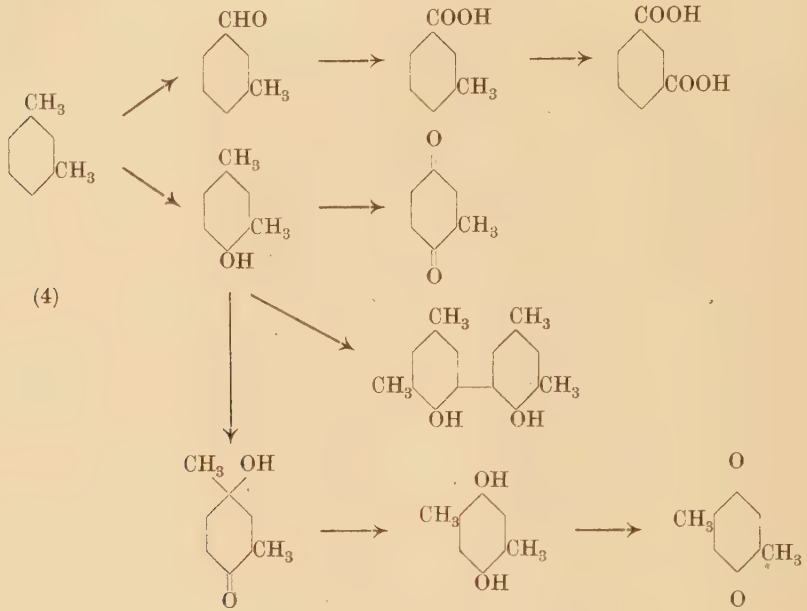
[1]) B. **18**, 1151 (1885).

[2]) *E. Noelting* und *S. Forel*, B. **18**, 2674 (1885).

[3]) *O. Jacobsen*, B. **11**, 25 (1878) gibt für Tribrom-m-xylenol an: weisse Nadeln vom Smp. 179°, S. 27 für Tribrom-p-xylenol intensiv goldgelbe Nadeln vom Smp. 175°.

[4]) *K. Auwers* und *H. Ercklentz*, A. **302**, 114 (1898) finden im Gegensatz zu *Jacobsen* für Tribrom-p-xylenol weisse Nadeln, Smp. 177—178°.

reinigenden p-Xylol stammen, wie die p-Toluylsäure; es ist aber sehr wohl denkbar, dass es sich aus dem ersten Kernoxydationsprodukt as. m-Xylenol auf dem geschilderten Wege nach Schema (3) bildet, so dass das Gesamtschema (4) der bei der anodischen Oxydation des m-Xylols unter den verschiedenen Versuchsbedingungen auftretenden Produkte sich nun folgendermassen gestaltet:



Die reichliche Ausbeute an einstweilen undefiniertem „Harz" bei den Versuchen in Aceton-Schwefelsäure oder mit Xylenol ist dabei noch nicht berücksichtigt.

So zeigt sich, dass die elektrochemische Oxydation des m-Xylols eine viel grössere Mannigfaltigkeit von Produkten liefert, als die ersten Bearbeiter *H. D. Law* und *F. M. Perkin*[1]) vermuteten, und dass namentlich die Hydroxylierung des Kerns zu interessanten Ergebnissen, speziell zu einer elektrochemischen Darstellung der Chinole, führt.

[1]) Ob ihr sog. „Dialdehyd" zusammenfällt mit einem der von uns nachgewiesenen Produkte, wagen wir nicht zu entscheiden.

II. Teil

Die elektrochemische Oxydation von Cymol.

Das Cymol liefert bei elektrochemischer Oxydation nach *H. D. Law* und *F. M. Perkin*[1]) in aceton-schwefelsaurer Lösung an Platinanoden Isopropylbenzaldehyd (Cuminaldehyd, Cuminol) und einen nicht näher charakterisierten Dialkohol $C_{10}H_{12}(OH)_2$. Wir prüften zuerst den Verlauf des Versuchs ohne organisches Lösungsmittel.

1. Elektrochemische Oxydation einer Emulsion von Cymol in wässriger Schwefelsäure.

26,8 gr Cymol[2]) und 370 cm³ n. Schwefelsäure werden in einem elektrolytisch voroxydierten Bleitopf mit 0,0066 Amp./cm² und mit 6 Farad/Mol bei 90° (Thermostat mit elektrischer Heizung) elektrooxydiert, während eine rasch rotierende Tonzelle mit 5-n. Schwefelsäure und Zinnkathode für feine Emulsion sorgt.

Die gesamte gelb bis braun gefärbte Flüssigkeit wird dann abgesaugt, wobei bräunliche, noch etwas klebrige Terephtalsäure zurückbleibt. Das zweischichtige Filtrat wird im Scheidetrichter getrennt und aus der Cymolschicht nach Verdünnen mit Äther durch etwa zehntägiges Stehenlassen (unter öfterem Umschütteln) mit gesättigter Natriumbisulfitlösung der Cuminaldehyd als krystallinische Bisulfitverbindung gewonnen. Das vom Aldehyd befreite Cymol gab beim Schütteln mit 2-n. Natriumcarbonatlösung Cuminsäure ab. Bei der Destillation ging es dann glatt über und hinterliess nur eine Spur braunen Rückstandes.

Die wässrige Schicht wurde mit Äther extrahiert und lieferte p-Acetyl-benzoësäure neben einem Rest von Terephtalsäure.

Identifizierung und Analysen:

1. Terephtalsäure (IV), auch in siedendem Wasser unlöslich, löslich in Kaliumbicarbonat, fällt mit Säure als voluminöser Niederschlag wieder aus; unschmelzbar, aber sublimierbar. Der Terephtalsäure-dimethylester aus dem Silbersalz mit Methyljodid bildet lange flache Prismen aus Methylalkohol, Smp. 140°[3]).

[1]) Ch. N. **92**, 66 (1905).

[2]) Das von *Poulenc Frères* in Paris bezogene Präparat wurde zuerst fraktioniert destilliert und der zwischen 170 und 180° siedende Anteil 3 Tage mit gesättigter alkalischer Kaliumpermanganatlösung geschüttelt. Hierauf wurde der Kohlenwasserstoff fünfmal je 15 Min. lang mit konz. Schwefelsäure behandelt und nach dem Auswaschen und Trocknen (mit festem Kaliumhydroxyd) so lange mit stets erneutem blanken Natriummetall gekocht, bis jenes völlig blank blieb. Das Cymol siedet nun restlos bei 176°. *A. S. Wheeler*, Am. Soc. **42**, 1842 (1920); Ch. Z. **46**, 807 (1922).

[3]) *A. v. Baeyer*, A. **245**, 140 (1888).

2. Cuminaldehyd-phenylhydrazon, weisse Nädelchen aus heissem Alkohol, röten sich rasch an Luft und Licht. Smp. 129—130°[1]).

0,1425 gr Subst. gaben 14,6 cm³ N_2 (12°, 747 mm)
0,1539 gr Subst. gaben 15,6 cm³ N_2 (11°, 747 mm)

$C_{16}H_{18}N_2$ Ber. N 11,76%
Gef. „ 11,89; 11,82%

3. Cuminsäure (II), aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisiert, rein weisse Nadeln, Smp. 115,5°[2]).

0,1909 gr Subst. gaben 0,5124 gr CO_2 und 0,1271 gr H_2O

$C_{10}H_{12}O_2$ Ber. C 73,14 H 7,37%
Gef. „ 73,23 „ 7,45%

4. p-Acetyl-benzoësäure (III) wurde gereinigt durch Umkrystallisieren des Natriumsalzes[3]) aus 2-n. Natriumcarbonatlösung und bildete, aus Wasser umkrystallisiert, lange schneeweisse Nadeln vom Smp. 205°[4]).

0,1845 gr Subst. gaben 0,4447 gr CO_2 und 0,0859 gr H_2O

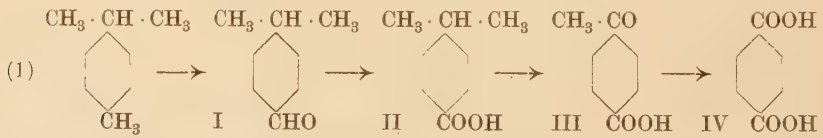
$C_9H_8O_3$ Ber. C 65,83 H 4,92%
Gef. „ 65,76 „ 5,21%

Mit Benzaldehyd gab eine Lösung der Säure in 0,5-n. Natronlauge einen gelben Niederschlag des Natriumsalzes[5]) der von *Rupe* und *Steinbach*[6]) beschriebenen Benzylidenverbindung $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$; die freie Benzyliden-p-acetyl-benzoësäure bildet aus Alkohol gelbe Nädelchen vom Smp. 232°.

Die Ausbeuten gestalten sich unter den günstigsten Versuchsbedingungen folgendermassen: Von den 26,8 gr Cymol wurden zurückgewonnen 16,5, verbraucht somit 10,3 gr; es entstanden

Cuminaldehyd	0,9 gr	7,8%
Cuminsäure	wenig	
p-Acetyl-benzoësäure	1,55 gr	12,3%
Terephtalsäure	1,50 gr	11,8%
		31,9%

Folgendes Schema veranschaulicht den Verlauf der Oxydation:



Es ist dabei bemerkenswert, dass nur die Seitenketten angegriffen wurden, nicht aber der Kern (oder wenigstens nicht unter Bildung typischer Produkte), offenbar weil die meist gefährdeten Parastellen besetzt sind. Die Methylgruppe unterliegt zuerst der Oxydation, und erst wenn sie völlig mit Sauerstoff gesättigt ist, wird die Isopropylgruppe

[1]) *O. Rudolph*, A. **248**, 101 (1888), Smp. 127—129°.

[2]) *O. Jacobsen*, B. **12**, 1516 (1879), Smp. 116,5°; *G. Ciamician* und *P. Silber*, B. **45**, 42 (1912), Smp. 119°.

[3]) Dasselbe krystallisiert sehr schön in flachen Prismen.

[4]) *H. Ingle*, B. **27**, 2527 (1894), Smp. 205°; *H. Rupe* und *A. Steinbach*, B. **43**, 3466 (1910), Smp. 205°.

[5]) Löst man dieses Natriumsalz in siedendem 95-proz. Alkohol, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einer steifen farblosen Gallerte.

[6]) loc. cit.

angepackt. Von den chemischen Oxydationsmitteln[1]) verhalten sich ähnlich nur Braunstein, der (mit Schwefelsäure) Cuminaldehyd bildet, und Permanganat in alkalischer Lösung, das p-Oxy-isopropyl-benzoësäure (die der von uns erhaltenen p-Acetyl-benzoësäure nahe steht[2])) erzeugt; aber Chromylchlorid gibt p-Methyl-hydratropa-aldehyd und Methyl-p-tolylketon, rote Salpetersäure Methyl-p-tolylketon oder Di-p-toluyl-furoxan, siedende verdünnte Salpetersäure p-Toluylsäure und Terephtalsäure, und Stickstoffperoxyd p-Toluylsäure, also immer unter primärem Angriff der Isopropylgruppe. — Die biochemische Oxydation hinwiederum verläuft analog der elektrochemischen und ergibt Cuminsäure.

2. Elektrochemische Oxydation von Cymol in einer Mischung von Aceton und Schwefelsäure.

54 gr Cymol, 225 cm^3 Aceton und 225 cm^3 n. Schwefelsäure wurden im voroxydierten Bleitopf mit 0,00833 Amp./cm^2 und mit 4 Farad/Mol oxydiert, während eine rotierende Zinnkathode kräftig rührte, und die Temperatur durch ein Aussengefäss mit fliessendem Wasser niedrig gehalten wurde.

Zur Aufarbeitung wurden die Cymolschicht und die wässrige Schicht zuerst getrennt, von Aceton befreit und dann wieder vereinigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthält ausser dem unangegriffenen Cymol Cuminalkokol, Cuminaldehyd, Cuminsäure, etwas p-Propenyl-benzoësäure und Phenole. Im Rückstand finden sich unlösliche harzartige Produkte; ein Teil davon ist im Vakuum destillierbar und besteht vielleicht aus Dicuminyläther. Die vom Harz abgegossene wässrige Lösung enthielt p-Propenyl-benzoësäure und etwas Cuminsäure.

Identifizierung und Analysen (durchgeführt mit einem Sammelversuch aus 9 Einzelversuchen nach obigem Ansatz):

1. Cuminalkohol (V). Die wässrige Lösung des mit Wasserdampf flüchtigen Teils wird mit Äther extrahiert, die festwerdenden Anteile (Säuren) werden abgesaugt; das Öl wird noch mit Bisulfit (Aldehyd) und dann mit Natronlauge (Phenole) behandelt und endlich im Vakuum destilliert. Sdp. 121—125° unter 10 mm. Der Siedepunkt des Cuminalkohols wird zu 248,4°—248,9°[3]) unter 760 mm Druck angegeben, was ungefähr obigem Wert bei 10 mm entspricht.

0,1888 gr Subst. gaben 0,5519 gr CO_2 und 0,1559 gr H_2O

$C_{10}H_{14}O$	Ber. C 79,95	H 9,39%
	Gef. „ 79,75	„ 9,24%

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 + 4 Vol. H_2O) entstand reine Cuminsäure, Smp. 116°, neben etwas Terephtalsäure.

2. Cuminaldehyd (I) wurde aus den höher siedenden Anteilen des zurückgewonnenen Cymols (Sdp. 70—120° unter 10 mm) und aus dem Ätherextrakt des mit Wasser-

[1]) Vgl. *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. **5**, 422.

[2]) p-Acetyl-benzoësäure stellte *R. Meyer*, A. **219**, 260 (1883) aus p-Oxy-isopropyl-benzoësäure mit Chromtrioxyd dar.

[3]) *W. H. Perkin*, Soc. **69**, 1198 (1896).

dampf erhaltenen Destillates als Natriumbisulfitverbindung isoliert und als Phenylhydrazon gefällt. Smp. 130°.

4,12 mgr Subst. gaben 0,431 cm³ N_2 (19,5°, 739 mm)

$C_{16}H_{18}N_2$ Ber. N 11,76%
Gef. „ 11,88%

3. Cuminsäure (II) wurde teilweise dem zurückgewonnenen Cymol mit Kaliumbicarbonatlösung entzogen, teilweise schied sie sich aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Anteil krystallisiert aus oder wurde mit Äther extrahiert; ein Rest fand sich noch im Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf. Die gesammelten Rohprodukte wurden zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Smp. 118°.

0,2094 gr Subst. gaben 0,5618 gr CO_2 und 0,1354 gr H_2O

$C_{10}H_{12}O_2$ Ber. C 73,14 H 7,37%
Gef. „ 73,19 „ 7,24%

4. p-Propenyl-benzoësäure (VI) war zum kleineren Teil mit Wasserdampf verflüchtigt worden, die Hauptmenge steckte in der rückständigen Lösung. Sie wurde zur Reinigung aus 90-proz. Alkohol oder aus Essigester umkrystallisiert und bildete dann weisse Krystallblättchen vom Smp. 162°.

0,1726 gr Subst. gaben 0,4687 gr CO_2 und 0,0960 gr H_2O

$C_{10}H_{10}O_2$ Ber. C 74,05 H 6,22%
Gef. „ 74,08 „ 6,23%

Die Säure ist von *R. Meyer* und *Joh. Rosicki*[1]) durch Entwässerung von p-Oxyisopropyl-benzoësäure beim Kochen mit starken Säuren dargestellt worden; Smp. 160—161°. Der Name ist unrichtig, er sollte p-Isopropenyl-benzoësäure lauten[2]). Die Säure entfärbt Bromwasser und alkalische Permanganatlösung augenblicklich.

Das Bariumsalz krystallisiert schön und ist schwerlöslich. Wegen der Schwierigkeit, die lufttrockene Substanz auf konstantes Gewicht zu bringen, wurde es bei 110° entwässert.

0,4457 gr Subst. gaben 0,2256 gr $BaSO_4$

$(C_{10}H_9O_2)_2Ba$ Ber. Ba 29,89%
Gef. „ 29,79%

5. Phenole wurden in kleiner Menge im mit Wasserdampf verflüchtigten Anteil gefunden, vgl. oben beim Cuminalkohol. Die intensive Grünfärbung mit alkoholischem Ferrichlorid deutet auf Carvacrol (VIII).

6. Dicuminyläther? (VII) steckt vielleicht in den harzartigen Anteilen des mit Wasserdampf erhaltenen Destillates und wird durch Destillation unter vermindertem Druck gewonnen, wobei freilich fast ¾ der Harze unter Verkohlung zersetzt werden. Die wiederholt destillierte und von den Säuren befreite Mittelfraktion siedete unter 10 mm Druck zwischen 210 und 230°.

0,1586 gr Subst. gaben 0,4906 gr CO_2 und 0,1228 gr H_2O
0,561 gr Subst., 12,2 gr Benzol, Siedepunktserhöhung 0,38°

$C_{20}H_{26}O$ Ber. C 85,05 H 9,28% Mol.-Gew. 282
Gef. „ 84,39 „ 8,67% „ 311

Der Dicuminyläther entsteht leicht aus Cuminalkohol durch die wasserabspaltende Wirkung von Mineralsäuren[3]). Die Elementaranalyse stimmt leidlich, weniger der Siedepunkt, für welchen *Oddo*[4]) unter 0,5 mm Druck 254° angibt.

[1]) A. **219**, 270 (1883).

[2]) *Richter's* Lexikon, Bd. I, 813: β-Phenyl-propen-4-carbonsäure. Den Namen Isopropenyl-benzoësäure hat *R. Meyer* für eine polymere Säure vergeben.

[3]) *M. Fileti*, G. **14**, 498 (1884).

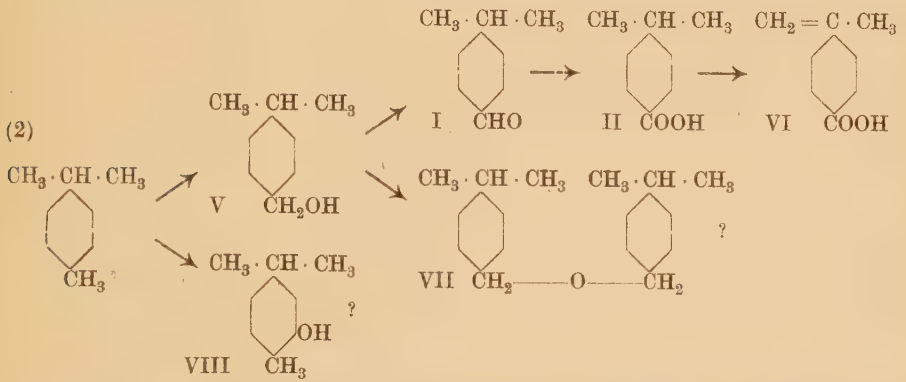
[4]) G. **31**, I, 285 (1900).

Ausbeuten: Aus 170 gr verbrauchtem Cymol wurden erhalten:

Cuminalkohol	4 gr	2,1%
Cuminaldehyd	16 gr	8,5%
Cuminsäure	17,5 gr	8,4%
p-Propenyl-benzoësäure	8 gr	3,9%
Dicuminyläther (?)	8 gr	4,5%
		27,4%

Nicht berücksichtigt sind hiebei die harzartigen Stoffe, von denen 79 gr roh gewogen entstanden; daraus wurde etwas Propenylbenzoësäure und der Dicuminyläther isoliert, der Rest verkohlte.

Der Verlauf der Oxydation in Aceton-Schwefelsäure führt zu folgendem Schema:



Die Gegenwart von Aceton sowohl als die Mitwirkung der Kathode haben die Oxydationswirkung gegenüber Schema (1) gemildert; denn an Stelle von Acetyl-benzoësäure und Terephtalsäure finden wir Propenylbenzoësäure. Zwischen Cuminsäure und Propenyl-benzoësäure fehlt das Verbindungsglied, die Oxy-isopropyl-benzoësäure, die sich wegen der höhern Säurekonzentration an der Anode rasch anhydrisiert. Ob der Cuminalkohol wirklich an der Anode entstanden und somit als Beleg milder Oxydation zu betrachten ist, oder ob er sich sekundär aus Cuminaldehyd an der Kathode[1]) gebildet hat, muss dahingestellt bleiben. Das Auftreten kleiner Mengen eines Phenols beweist, dass die Kernhydroxylierung trotz des negativen Befunds bei Anwendung von Schwefelsäure ohne Aceton doch möglich ist. Den Dialkohol $C_{10}H_{12}(OH)_2$ von *H. D. Law* und *F. M. Perkin* haben wir nicht gefunden.

Für die Ausführung dieser Untersuchung hat uns die Kommission zum Aluminium-Fonds Neuhausen Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den gebührenden Dank auch hier aussprechen möchten.

[1]) *H. D. Law*, Soc. **91**, 760 (1907) erhielt in saurer Lösung aus Aldehyden an der Kathode in der Kälte primäre Alkohole, bei erhöhter Temp. Hydrobenzoinverbindungen.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die elektrochemische Oxydation des m-Xylols wird gründlich und nach allen Richtungen untersucht.
2. Der Versuch von *Perkin* und *Law*, wonach aus m-Xylol durch Elektrolyse an Pt-Elektroden in einer Mischung von Aceton und verdünnter Schwefelsäure m-Toluylaldehyd entsteht, wird bestätigt.
3. Durch Oxydation in einer Mischung von Aceton und verdünnter Schwefelsäure an Bleidioxyd-Anoden liefert m-Xylol: m-Toluylaldehyd, m-Toluylsäure, Isophtalsäure, as. m-Xylenol, as. m-Dixylenol und Toluchinon in einer Gesamtausbeute von 10,7%.
4. Aus m-Xylol in Eisessig-Schwefelsäure entsteht an Platinelektroden unter teilweiser Verharzung m-Toluylaldehyd.
5. Bei der Elektrolyse von m-Xylol in der Kälte, suspendiert in wässrigen Elektrolyten, werden die entstehenden Oxydationsprodukte sofort zu Kohlendioxyd und Wasser abgebaut.
6. Durch anodische Oxydation von m-Xylol in wässriger-schwefelsaurer Suspension in der Wärme werden gebildet:
   a) an Bleidioxyd-Elektroden: m-Toluylaldehyd, Isophtalsäure, Essigsäure, Ameisensäure und etwas p-Xylochinon.
   b) an Platin-Elektroden: m-Toluylaldehyd und Isophtalsäure.
7. Aus 5 und 6 folgt, dass die Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs in einem wässrigen Elektrolyten durch Erwärmen gesteigert werden muss, um charakteristische Oxydationsprodukte zu geben.
8. as. m-Xylenol wird ohne Diaphragma in der Kälte an Bleidioxydanoden elektrochemisch oxydiert; es entsteht das zuerst von *Bamberger* erhaltene Dixylenol vom Schmelzpunkt 137,5° in einer Ausbeute von 33,6%.
9. Neu dargestellt und beschrieben wurden: Dixylenol-diacetat vom Smp. 109° und Dixylenol-monomethyläther vom Smp. 88°.
10. as. m-Xylenol wird in der Wärme mit Diaphragma an Bleidioxyd-Elektroden oxydiert; es entsteht das *Bamberger*'sche m-Dimethylchinol, welches sich sofort zu p-Xylohydrochinon umlagert, das dann zu p-Xylochinon weiteroxydiert wird (Ausb. 25,1%).
11. Durch elektrochemische Oxydation von as. m-Xylenol in der Kälte, an Bleidioxydelektroden und mit Diaphragma, wird das *Bamberger*'sche m-Dimethyl-chinol selbst, in einer Ausbeute von 33,8%.

gefasst; daneben entsteht Dixylenol in einer Ausbeute von 24,2%. Durch die Punkte 10 und 11 ist der Weg der elektrochemischen Oxydation des m-Xylols völlig aufgeklärt.

12. Cymol wird an Bleidioxyd-Elektroden elektrochemisch oxydiert und der ganze Verlauf systematisch untersucht.
13. In wässriger-schwefelsaurer Suspension entsteht in der Kälte nur eine Spur Cuminaldehyd, in der Wärme dagegen Cuminaldehyd, wenig Cuminsäure, p-Acetyl-benzoësäure, und Terephtalsäure in einer Gesamt-Ausbeute von 32%.
14. Daraus folgt, dass, wie beim m-Xylol, so auch beim Cymol die Löslichkeit im wässrigen Lösungsmittel durch Erwärmen gesteigert werden muss, um charakteristische Oxydationsprodukte zu geben.
15. Statt durch Erhöhung der Temperatur kann die Löslichkeit des Cymols auch durch Acetonzusatz gesteigert werden, wodurch zugleich die Oxydation gemildert wird. Es entstehen Cuminalkohol, Cuminaldehyd, Cuminsäure, Propenyl-benzoësäure und Carvacrol. Daneben entstehen in sekundärer Reaktion Dicuminäther und wahrscheinlich Cuminsäure-cuminester. Totale Ausbeute 27,4%.
16. Von den beiden Seitenketten des Cymols wird bei der elektrochemischen Oxydation die Methylgruppe immer vor der Isopropylgruppe angegriffen.
17. Die Tatsache, dass bei allen Elektrolysen, sowohl beim m-Xylol als auch beim Cymol, trotz grossen Sauerstoffüberschusses immer noch erhebliche Aldehydmengen im Elektrolyten zu finden sind, wird durch die Bildung von Aldehydperoxyden erklärt.

VITA.

Ich, *Jean Jacques Meyer*, von Basel, wurde als Sohn des *Jacques Meyer*, Bankbeamter von Basel, und dessen Gattin *Anna*, geb. *Schlienger* am 7. September 1898 in Basel geboren. Nach Absolvierung der Primarschule, der Untern und der Obern Realschule erwarb ich mir im Herbst 1917 an letztgenannter Anstalt das Reifezeugnis und immatrikulierte mich darauf an der Universität Basel.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* begann ich an der Anstalt für Anorganische Chemie meine Studien und trat nach Ablegung des anorganischen und physikalisch-chemischen Vorexamens um Neujahr 1920 in die Anstalt für Organische Chemie ein. Dort war ich unter Herrn Prof. Dr. *H. Rupe* mit organischen Arbeiten beschäftigt und bestand im Juni 1921 das Vorexamen in organischer Chemie.

Während des SS. 1920 war ich wegen Militärdienstes vom Besuch der Vorlesungen und Kurse dispensiert.

Vom WS. 1918/19 bis zum WS. 1919/20 war ich Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. *Fichter;* seit dem WS. 1920/21 bin ich an der Anstalt für Anorganische Chemie als Unterrichtsassistent tätig.

Die vorliegende Arbeit begann ich Ende Juni 1921 unter der Leitung von Herrn Prof. *Fichter;* sie wurde im SS. 1924 zum Abschluss gebracht.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren: *A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Preiswerk, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmid†, H. Veillon,* und *H. Zickendraht.*

Allen diesen Herren möchte ich hiemit für ihre Bemühungen bestens danken. Insbesondere meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter,* bin ich, sowohl für die trefflichen Ratschläge in bezug auf die vorliegende Arbeit, als auch für die mannigfachen Anregungen während des Laboratoriumunterrichtes, zu grossem Dank verpflichtet.